

Au(111) 表面 WS_2 成核控制的理论研究*

胡艺山 袁清红†

(华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

(2024年3月23日收到; 2024年4月16日收到修改稿)

二维二硫化钨 (WS_2) 作为一种具有层依赖的电子和光电特性的半导体材料, 在光电器件领域展现出极具潜力的应用前景. 当前, 晶圆级单层 WS_2 薄膜的制备是推动其在先进晶体管和集成电路中应用的关键挑战. 化学气相沉积 (CVD) 能够实现大尺寸、高质量的单层 WS_2 薄膜合成, 但其生长过程的复杂性导致了 WS_2 生长效率低, 质量参差不齐. 为指导实验上减少 WS_2 晶界, 提高薄膜质量以增强其电子性能和机械稳定性, 本文基于第一性原理的理论计算, 深入探讨了 WS_2 在 CVD 生长过程中的成核机制. 通过引入化学势这一变量, 分析了不同实验条件下 WS_2 的生长能量曲线, 发现调整前驱体钨源和硫源的温度或压强能有效控制 WS_2 的成核速率. 特别是当钨源温度为 1250 K 时, 成核速率达到最大, 而提高硫源温度或降低硫源压强则能降低成核速率, 从而提高单层 WS_2 的结晶度和均匀性. 这些理论计算结果为实验中根据需求精确调整成核速率提供了坚实的理论依据, 并为如何通过优化实验参数来提高单层 WS_2 薄膜的结晶度和均匀性提供了理论指导, 有望推动 WS_2 材料在各类高性能电子器件中的应用发展, 对未来材料科学和工业应用具有重要意义.

关键词: 第一性原理计算, 生长机制, 化学气相沉积, 二维二硫化钨**PACS:** 31.15.A-, 81.10.Aj, 81.07.-b, 81.15.Gh**DOI:** 10.7498/aps.73.20240417

1 引言

二维二硫化钨 (WS_2) 作为二维半导体晶体, 因其独特的层依赖的电子和光电特性而受到广泛关注^[1-5]. 单层 WS_2 呈三角柱状配位结构, 是由中间的钨原子层与两侧的硫原子层通过共价键相连而形成的层状结构, 这种结构赋予了 WS_2 许多优异的特性^[6-8]. 例如, 它具有相当大的直接带隙和强光致发光特性, 这使其成为光电器件的理想材料^[9,10], 被广泛应用于光伏电池^[11]、光电探测器^[12-14] 和电致发光器件^[15] 等. 此外, WS_2 不仅能带结构随应变可调, 具有较大的自旋轨道耦合、高电子迁移率、高发射量子产率, 还有着非常优越的化学稳定性和出色的机械强度和韧性等^[2,4,13,16]. 这些性质使得 WS_2 在场效应晶体管^[9,17]、传感器^[10,18]、场发射^[11]

等应用中备受青睐, 并在微电子学、纳米工程和机械系统等众多科技领域显示出巨大的应用潜力. 此外, 由于隧道效应和热电子传输的结合, 基于石墨烯/ WS_2 异质结构的垂直场效应晶体管也表现出了前所未有的高开/关比和非常大的开电流^[19]. 尽管有许多独特的性质, 但由于缺乏可扩展的合成方法, 晶圆级二维 WS_2 材料的广泛应用仍面临巨大挑战. 因此, 为了充分发挥 WS_2 在先进电子、光电和自旋电子领域的潜力, 目前亟需制备出具有晶圆尺寸的无缺陷高质量单层 WS_2 薄膜, 这是推动 WS_2 在高级晶体管和基准电路集成中应用的关键, 也是为未来的技术革新奠定基础的重要步骤.

目前, 制备单层 WS_2 薄膜的主流方法包括对多层或块状材料进行机械剥离等自上而下的生长方法, 以及分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD) 和化学气相沉积 (CVD) 等自下而上的生长方法^[1,20-23]. 在这些技术方法中, CVD 因其成本

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1200801) 和国家自然科学基金 (批准号: 22173031) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qhuan@phy.ecnu.edu.cn

低、设备简单且灵活性高而受到青睐,它可以通过精确控制温度和载气流量等实验参数有效地控制金属和硫族元素前驱体,从而实现 WS_2 单层的高度可控气相生长^[24-28]. 近年来,研究者们积极探索大尺寸、厚度可控、高质量的 TMD 单晶的 CVD 生长方法. Xu 等^[16] 通过大气压化学气相沉积 (APCVD) 合成了尺寸高达 $135\ \mu\text{m}$ 的三角形单层 WS_2 薄片. Cong 等^[29] 通过一步直接硫化法将 WS_2 单晶尺寸扩大到 $178\ \mu\text{m}$. Gao 等^[30] 使用具有催化活性的金箔合成了毫米级单层 WS_2 . Zhang 等^[31] 提出了一种简单通用的促进剂辅助 CVD 方法合成了近厘米级 WS_2 薄膜. Liu 等^[32] 利用 APCVD 扩展空间法以确保生长过程中气流的平衡和反应物浓度的稳定,实现了厘米级 WS_2 薄膜的生长. Pawbake 等^[13] 使用改进的热丝化学气相沉积 (HW-CVD) 技术制备了晶片级高质量 WS_2 薄膜. Huang 等^[33] 通过原位转化预沉积的钨金属焊盘,在介电基板上实现了均匀单层或双层 WS_2 的区域选择性可调谐生长,使其更适用于场效应晶体管制造. Wan 等^[17] 通过氢氧化物气相沉积 (OHVPD) 生长了低缺陷密度的单层 WS_2 , 基于此制作的场效应晶体管,在室温下展现出约 $200\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高电子迁移率,通道长度为 $100\ \text{nm}$ 的场效应晶体管显示出约 $400\ \mu\text{A}/\mu\text{m}$ 的高开态电流. Yang 等^[34] 通过使用前开口石英船的 CVD 方法生长了大面积高质量的 WS_2 薄膜,并制作出了应变系数为 306 的柔性 WS_2/PEN 应变传感器.

尽管这些方法取得了显著进展,制备独立的小型三角形 WS_2 的技术也日趋成熟,但在 WS_2 的生长过程中,反演对称中心的存在可能会导致 0° 和 60° 取向晶畴的形成^[35], 这种取向多样性会阻碍大面积 WS_2 薄膜的无缝拼接,并导致晶界数量大量增加,不利于 WS_2 的电子和机械性能以及化学稳定性. 此外,由于前驱体(多为固体粉末)的复杂性,以及其在大尺寸基底表面分布的不均匀性,也会引入许多晶界和结构缺陷,如硫空位、反位缺陷、吸附原子和位错等^[36-38], 导致载流子迁移率急剧下降^[37], 极大限制了其薄膜的应用. 因此,如何合成大面积、高质量的单层 WS_2 薄膜并减少晶界的生成,是推动 WS_2 材料广泛应用的关键科学难题,这一进展也将对未来的材料科学和工业应用产生深远影响.

在 CVD 生长过程中,精确控制 WS_2 的成核密度是目前解决 WS_2 材料薄膜质量和均匀性问题

的关键策略之一. 较低的成核密度有利于形成较大的晶畴并减少晶界,从而提高薄膜的电子性能和机械稳定性,但成核密度过低也会导致生长效率低下等问题. 因此需要将成核速率控制在合适的范围内,以同时保障薄膜质量和生长效率. 由于 CVD 生长过程的复杂性,控制 WS_2 的成核密度通常非常困难,因为这一过程同时受生长温度、前驱体浓度、压强以及载气的种类和流速等多种实验参数的影响^[26,39,40]. 为了控制成核密度, Li 等^[41] 在传统 CVD 的基础上,引入快速冷却阶段,增大了 WS_2 的成核密度和生长速度,将单晶的最大尺寸增大到 $320\ \mu\text{m}$. Lan 等^[42] 在初始成核阶段利用氯化钠作为催化剂来控制前驱体的过饱和度,成功降低了 WS_2 的成核密度,使得晶粒尺寸大幅增大,甚至达到毫米级. Zhang 等^[43] 通过用于 CVD 生长的石英管和坩埚的酸性清洁方法实现了成核密度的降低,并增大了 WS_2 的扩散长度,从而获得了高质量的大面积单层 WS_2 单晶 ($\approx 200\ \mu\text{m}$) 和薄膜 ($\approx 1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$). 尽管有关于成核速率调控的研究进展,但关于通过可控的 CVD 实验参数来调节单层 WS_2 成核速率的研究报道较少. 实验人员通常依赖经验调控实验参数,使得生长过程中实验参数调节具有随机性,极大增加生产成本和时间投入,这也使得实现高质量单层 WS_2 的大面积生长非常具有挑战性. 因此,对于 CVD 过程中可控制的实验参数,如衬底类型、前驱体温度和压强等,对 WS_2 成核影响的深入理解和系统性研究显得尤为重要. 这些研究也将为优化生长条件和提高 WS_2 薄膜质量提供关键的科学依据.

在 WS_2 的 CVD 生长过程中,衬底的选择是至关重要的. 硅片、石英和蓝宝石等衬底被广泛应用于 WS_2 的 CVD 生长^[21,34,35,44,45], 这些衬底在集成硅基电子器件等半导体应用中备受青睐,并且已经实现了较高质量的 WS_2 生长,然而晶格不匹配等问题会导致生长的 WS_2 薄膜质量不是特别高,且与柔性器件的制造过程不兼容^[46,47]. 相对而言,与 WS_2 晶格匹配较好的金衬底在合成 WS_2 薄膜方面展现出了一些独特优势. 金在 $500\ ^\circ\text{C}$ 甚至更高温度下与硫反应而不生成硫化物,并且金还具有比半导体衬底更高的反应活性,能够降低前驱体硫化的势垒,加快生长速度^[30]. 此外,由于金衬底的良好柔韧性和与 WS_2 较弱的相互作用,使得可以采用电化学鼓泡方法将 WS_2 单层从金箔转移到任意基底上,而不损耗金衬底和 WS_2 . 金衬底已广

泛用于 WS₂ 的 CVD 生长^[30,48,49]. 例如, Gao 等^[30] 在金衬底上制备出了大面积、透明、柔性的单层 WS₂ 薄膜, 这些薄膜展现出了较高的晶体质量和优越的光电性能, 并且成功批量制备了大面积柔性单层 WS₂ 晶体管阵列. 考虑到金衬底在 WS₂ 生长中展现出的独特优势, 本文以 Au(111) 作为 WS₂ 生长衬底, 对其成核机制进行探究.

本研究基于第一性原理的计算结果, 通过引入化学势得到了不同实验条件下 Au(111) 表面的 WS₂ 材料生长能量曲线, 揭示了提高钨源和硫源温度, 或是降低硫源压强会降低前驱体的化学势, 导致 WS₂ 的成核势垒和成核尺寸增大. 研究表明, 随着钨源温度从 900 K 升高到 1600 K, WS₂ 的成核速率呈先增后减的趋势, 并在 1250 K 时达到最大值 $4.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 将硫源温度从 400 K 提高到 520 K 能够显著降低 WS₂ 的成核速率约 4 个数量级. 同时, 降低硫源压强也能有效降低成核速率. 这些发现为实验中根据需求灵活调整成核速率提供了理论指导, 从而可控生长单层 WS₂ 以实现更优异的功能特性.

2 计算方法

在本研究中, 所有的密度泛函理论 (DFT) 计算结果均采用维也纳从头算模拟包 (VASP) 计算得出^[50,51]. 采用 PBE 形式^[52] 的广义梯度近似 (GGA) 作为交换关联泛函, 并引入 DFT-D3 校正^[53] 来描述体系中的范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用. 投影缀加波方法 (PAW) 方法被用于描述价电子与离子实之间的相互作用^[54], 平面波截断能设置为 400 eV. 为模拟块体结构, 采用 4 个原子层厚度的 Au(111) 衬底, 并固定了最底层原子. 为了防止相邻单胞之间的相互作用影响计算结果, 在垂直方向建立了 15 Å 的真空层. 采用 Monkhorst-Pack 的倒空间 *K* 点采样法. 所有结构优化均采用共轭梯度法进行, 直至能量收敛至 1×10^{-5} eV, 并且原子位置通过共轭梯度法松弛, 直到每个原子上的力小于 1×10^{-4} eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 Au(111) 表面 WS₂ 团簇的形成能

在典型的 CVD 生长中, 二维材料的成核通常

始于原子或分子从气相环境中随机吸附到衬底表面, 随后迁移到能量较低的位置 (通常是其他已存在的原子周围). 当足够数量的原子聚集并克服成核势垒就会形成稳定的成核中心, 进一步吸附更多原子或分子, 逐步扩大成晶畴, 最终这些畴融合形成连续的二维薄膜. 计算形成能 (特定条件下形成新相所需能量) 则是理解和预测成核过程的关键, 因为它不仅可以量化在特定条件下形成稳定成核中心的难易程度, 还能用于后续预测材料生长的最佳条件.

为了探究二维 WS₂ 材料的形成能, 首先需要确定 WS₂ 团簇的理论计算结构模型. 鉴于在 CVD 生长过程中, 单层 WS₂ 通常倾向于形成具有六方晶系对称性的三角形片状结构^[30,49,55], 因此本文选择构建三角形的单层 WS₂ 团簇模型作为研究对象. 通过对真空中硫边和钨边终结的三角形 WS₂ 团簇的形成能进行计算, 如图 1(a) 所示, 发现硫边终结的 WS₂ 团簇形成能显著低于钨边终结的团簇, 且该差距随团簇尺寸增大而扩大. 这表明硫边终结的 WS₂ 团簇在能量上更为稳定, 与实验常观察到的边缘完全硫化的 WS₂ 的生长形态相吻合^[55,56]. 因此, 本研究采用硫边终结的三角形 WS₂ 团簇作为模拟 WS₂ 生长的理论计算模型.

在计算 WS₂ 团簇在 Au(111) 衬底上的形成能时, 本研究探索了 WS₂ 团簇在 Au(111) 衬底上多种可能吸附位点及不同初始间距 (3—3.5 Å, 即范德瓦耳斯相互作用的有效距离内). 通过 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 进行结构优化, 以确保得到全局能量最低的基态结构. 在该结构中, WS₂ 团簇中的钨 (W) 原子位于 Au(111) 衬底的空位 (hollow site), 而硫 (S) 原子位于 Au(111) 衬底的顶位 (top site), WS₂ 团簇底层硫原子与 Au(111) 衬底顶层金原子的距离约为 2.46 Å. 基于此, 在 Au(111) 表面构建了 5 种不同尺寸的 WS₂ 团簇模型, 并分别进行结构优化计算, 以确保所有团簇均处于能量最低的构型, 从而得到这些团簇的形成能, 具体计算公式如下:

$$E_f = E_{\text{tot}} - E_{\text{sub}} - N_W \cdot \mu_{\text{W(ref)}} - N_S \cdot \mu_{\text{S(ref)}}, \quad (1)$$

其中 E_{tot} 和 E_{sub} 分别是 WS₂ 团簇置于 Au(111) 衬底上时整个体系的能量和单独衬底的能量; N_W 和 N_S 是 WS₂ 团簇中 W 原子和 S 原子个数; 而 $\mu_{\text{W(ref)}}$ 和 $\mu_{\text{S(ref)}}$ 分别是 1800 K 块体钨中 W 原子的参考化

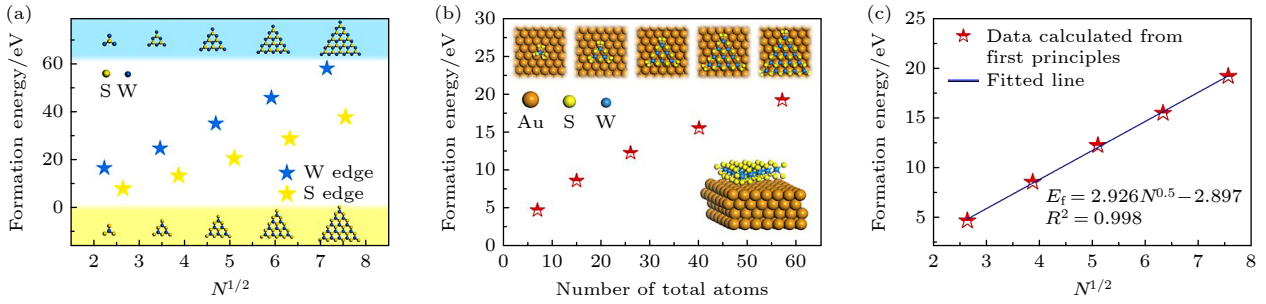


图 1 (a) 以 W 或 S 边终结的三角形 WS_2 团簇的形成能 (E_f) 与其尺寸大小 (N) 的关系, $E_f = E_{tot} - N_W \cdot \mu_{W(ref)} - N_S \cdot \mu_{S(ref)}$, 其中 E_{tot} 为 WS_2 整体能量, N_W 和 N_S 分别为 W, S 原子数, $\mu_{W(ref)}$, $\mu_{S(ref)}$ 分别为 W, S 前驱体的参考化学势. (b), (c) Au(111) 表面 S 边终结的 WS_2 团簇的形成能及其线性拟合

Fig. 1. (a) Forming energy (E_f) versus size (N) of triangular WS_2 clusters terminated with W or S edge, $E_f = E_{tot} - N_W \cdot \mu_{W(ref)} - N_S \cdot \mu_{S(ref)}$, where E_{tot} is the overall energy of WS_2 , N_W and N_S are the number of atoms W and S respectively, $\mu_{W(ref)}$ and $\mu_{S(ref)}$ are the reference chemical potential of W and S precursors respectively. (b), (c) Formation energy and linear fitting of WS_2 clusters terminated with S edge on Au(111) surface.

学势 ($\mu_{W(ref)} = -14.76$ eV) 以及 700 K 的 S_2 分子 (比 S_8 更容易与表面发生反应) 中 S 原子的参考化学势 ($\mu_{S(ref)} = -5.24$ eV) [30,57].

图 1(b) 揭示了 WS_2 团簇的形成能 (E_f) 与团簇尺寸的相关性. 在 Au(111) 表面, 当团簇总原子数 (N) 分别为 7, 15, 26, 40 和 57 时, 相应的 WS_2 团簇形成能分别为 4.68 eV, 8.56 eV, 12.22 eV, 15.48 eV 和 20.05 eV. 这些结果表明, 随着 WS_2 团簇尺寸的增长, 所需的形成能也相应增大, 且该趋势不依赖于任何经验参数. 鉴于无法对所有尺寸的 WS_2 团簇进行第一性原理计算, 本研究借鉴了碳岛状的形成能拟合方法 [58], 通过对已获得的数据进行线性拟合得到了 Au(111) 表面任意 WS_2 团簇尺寸 N 的形成能估算公式为: $E_f(N) = 2.93\sqrt{N} - 2.90$, 如图 1(c) 所示.

3.2 实验参数对 WS_2 前驱体化学势的影响

对二维 WS_2 材料前驱体参考化学势下的形成能进行了计算后, 考虑到实际 WS_2 的 CVD 生长过程发生在高温区间, 在这个温度范围内材料的稳定性和成核速率会受到显著影响. 因此, 基于形成能计算结果, 本研究进一步考虑不同温度和压力实验条件下二维 WS_2 的吉布斯自由能, 其定义为

$$G(N)(T, P) = E_f(N) - N_W \cdot \Delta\mu_W(T, P) - N_S \cdot \Delta\mu_S(T, P), \quad (2)$$

其中 $\Delta\mu_W(T, P)$ 和 $\Delta\mu_S(T, P)$ 分别对应实验条件下钨源和硫源的化学势相对参考化学势的差值, 可根据以下公式计算 [59]:

$$\begin{aligned} \Delta\mu(T, P) &= \mu(T, P) - \mu(T_{ref}, P_{ref}) = \Delta G(T, P) \\ &= \Delta H - T\Delta S + RT \ln(P/P_0). \end{aligned} \quad (3)$$

这里, $\mu(T, P)$ 为温度 T 和压力 P 的实验条件下前驱体 W/S 的化学势, $\mu(T_{ref}, P_{ref})$ 为形成能计算时定义的参考化学势 $\mu_{W(ref)}$ 和 $\mu_{S(ref)}$, $\Delta G(T, P)$ 为实验条件下前驱体 W/S 体系的吉布斯自由能变化量, ΔH 是体系的焓变, $T\Delta S$ 是温度和熵变的乘积, R 是理想气体常数 8.314 J/(mol·K), P_0 是标准大气压.

二维 WS_2 的吉布斯自由能公式, 表明吉布斯自由能的大小主要受到前驱体中钨、硫原子化学势的影响. 在 CVD 生长过程中, 前驱体的化学势 $\mu(T, P)$ 会随着实验条件的变化而变化, 这些条件包括钨源温度 $T(W)$ 和硫源温度 $T(S)$ 以及硫源压强 $P(S)$, 而这些变化对二维 WS_2 的生长和稳定性有着直接的影响. 因此考虑到实验条件的多样性, 对由实验条件变化引起的钨、硫原子化学势的变化 $\Delta\mu_W(T, P)$ 和 $\Delta\mu_S(T, P)$ 分别进行了探究. 图 2(a)–(c) 清晰地展示了钨和硫原子的化学势修正量 $\Delta\mu_W(T, P)$ 和 $\Delta\mu_S(T, P)$ 与实验参数 $T(W)$, $T(S)$ 和 $P(S)$ 之间的关系. 从图中可以观察到, 随着 $T(W)$ 从 800 K 增大到 1600 K, $\Delta\mu_W(T, P)$ 从 0.73 eV 降低到了 0.16 eV. 在考察 $T(S)$ 对硫源化学势的影响时, $P(S)$ 为相应温度下 S_2 气体的饱和蒸气压. 结果显示, 随着 $T(S)$ 从 400 K 升高到 500 K, $\Delta\mu_S(T, P)$ 从 0.36 eV 降低到 0.29 eV. 而在分析 $P(S)$ 对化学势的影响时, 保持硫源温度为 500 K, 并将 $P(S)$ 设定在该温度下 S_2 气体的饱和蒸气压范围内, 发现随 $P(S)$ 从 76.31 Pa 增大到饱和蒸气压 763.10 Pa,

$\Delta\mu_S(T, P)$ 从 0.25 eV 增大到 0.30 eV. 总体而言, 随着钨源和硫源温度的升高, 相应前驱体的化学势呈现下降趋势. 这表明在 CVD 生长过程中, 钨源、硫源在较高温度下可能不易发生反应. 另一方面, 随着 $P(S)$ 的增大, 观察到 S 的化学势呈现上升趋势, 这意味着高压环境下 S 更易于参与反应, 从而可能促进材料成核.

3.3 实验参数对 WS_2 吉布斯自由能的影响

在 CVD 生长过程中, 一旦 WS_2 团簇达到临界成核尺寸, 就能够克服成核势垒, 继而生长为更大的薄膜. 本文基于 Au(111) 表面 WS_2 团簇形成能计算结果, 结合实验条件对前驱体钨源和硫源化学势的修正, 应用 (2) 式绘制了 Au(111) 表面 WS_2 团簇的吉布斯自由能 (G) 与团簇大小 (N) 的关系图, 从而确定了不同钨源温度、硫源温度以及硫源压强条件下 WS_2 的成核势垒和成核尺寸, 如图 3 所示. 晶体成核理论指出, $G(N)$ 曲线的最高点的坐标 (N^*, G^*) 分别对应着 WS_2 的成核尺寸和成

核势垒.

在探究钨源温度对 WS_2 成核的影响时, 硫源温度和压强分别保持在 500 K 和相应饱和蒸气压. 研究表明随 $T(W)$ 从 900 K 升高至 1600 K, Au(111) 衬底上 WS_2 团簇的成核势垒从 2.95 eV 逐步升高到 5.25 eV, 成核尺寸也从 $N = 13$ 增大到 $N = 33$, 如图 3(a) 所示. 类似地, 为探究硫源温度对成核的影响, 本研究将钨源温度设定为 1300 K, $P(S)$ 为相应饱和蒸气压, 基于实验数据的考量将 $T(S)$ 的探究范围设定为 400—520 K^[3,30,60]. 结果表明, 硫源温度对 WS_2 的成核过程展现出与 $T(W)$ 类似的影响规律, 如图 3(b) 所示. 当硫源温度提高时, WS_2 团簇的成核尺寸和成核势垒分别从 (16, 2.93 eV) 增大到了 (22, 4.08 eV). 为了理解硫源压强对 WS_2 吉布斯自由能的调控, 保持钨源温度和硫源温度分别为 1300 K 和 500 K, 将 $P(S)$ 从 $1 \times 10^{-5} P_0$ 增大到 P_0 . 结果表明, WS_2 的成核势垒实际上随着压强的增大而降低, 从低压下的 7.03 eV 减小到高压下的 2.46 eV, 如图 3(c) 所示.

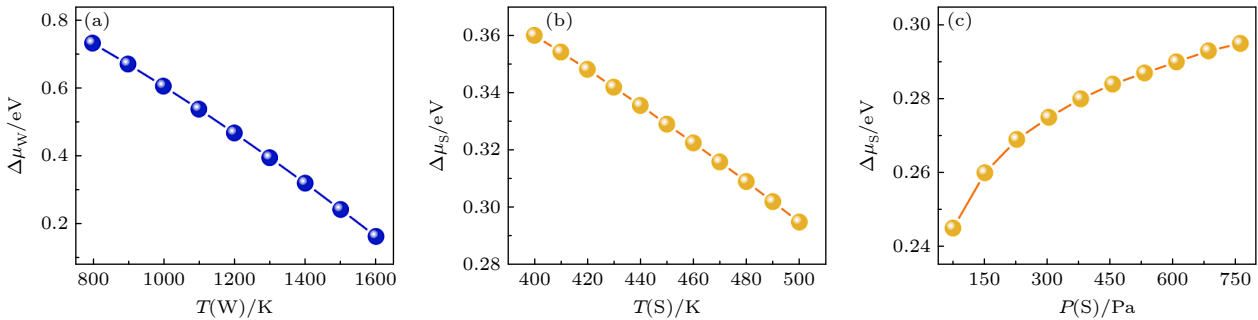


图 2 前驱体 (a) 钨源、(b) 硫源化学势随温度的变化; (c) 500 K 的硫源化学势随硫源压强的变化

Fig. 2. Changes of chemical potential of precursor (a) tungsten source and (b) sulfur source with temperature; (c) chemical potential of sulfur source changes with the pressure of sulfur source at 500 K.

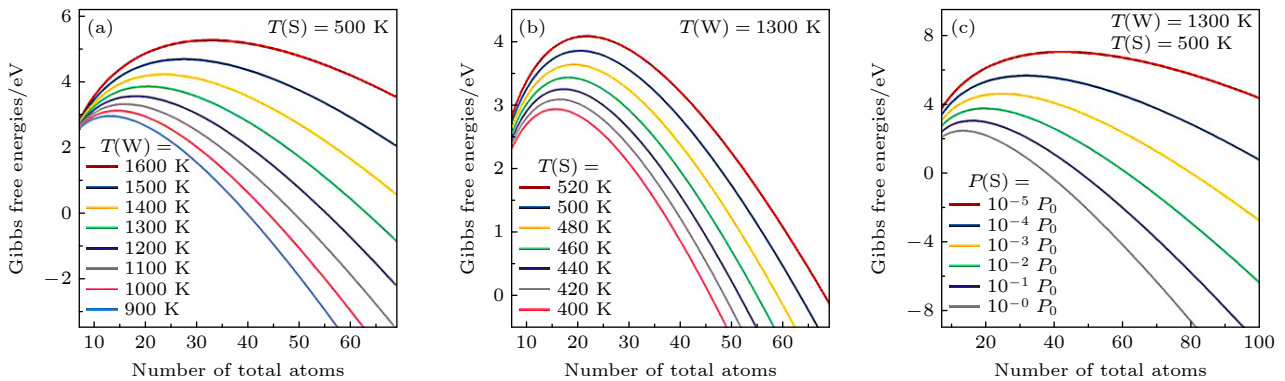


图 3 不同钨源温度 (a)、硫源温度 (b) 以及硫源压强 (c) 条件下 Au(111) 表面 WS_2 的吉布斯自由能与团簇大小的关系

Fig. 3. Gibbs free energy versus cluster size of WS_2 on Au(111) surface under different (a) tungsten source temperature, (b) sulfur source temperature and (c) sulfur source pressure.

综上所述, 在 Au(111) 表面上的 WS₂ 团簇的成核势垒会随着钨源和硫源温度的升高而增大, 这可能导致成核速率的降低. 相反, 随着硫源压强增大, WS₂ 的成核势垒降低, 从而加快成核过程. 因此, 通过调整这些实验参数, 可以一定程度上对 WS₂ 成核势垒进行调控.

3.4 Au(111) 表面 WS₂ 团簇成核速率的调控

根据已计算的不同实验条件下 Au(111) 衬底上 WS₂ 团簇的成核势垒, 本研究进一步探讨了 WS₂ 的成核速率. 成核速率是指在一定实验条件下单位时间内单位面积中新相晶核的形成数量, 它是影响材料合成和晶体生长的关键因素. 成核速率可以通过经典成核理论中的阿伦尼乌斯公式来估算, 将成核速率 (R) 与成核势垒 (G^*)、玻尔兹曼常数 (k) 以及生长温度 (T) 相关联, 如下所示 [61]:

$$R_{\text{nul}} = \omega^* \Gamma N_1 e^{-G^*/(kT)} = R_0 e^{-G^*/(kT)}, \quad (4)$$

其中 ω^* 是 WS₂ 分子在临界尺寸团簇中的附着率; $\Gamma = [G^*/(4\pi kT^* N^*)]^{1/2}$ 是 Zeldovich 因子; N_1 是原子/分子浓度; T 表示二维 WS₂ 的生长温度, 与钨源温度 $T(W)$ 保持一致 (将两种前驱体分别放置在不同的炉中加热, 其中一个炉室中放置硫源前驱体, 另一个则放置钨源前驱体和生长基底). 为探究 WS₂ 在 Au(111) 上的成核速率, 需适当估计指前因子 R_0 . ω^* 可估算为 $\omega^* = N_{\text{edge}}^* p [\nu \exp(-E_b/kT)]$, 其中 N_{edge}^* 是二维核的附着位点数. 对于三角形 WS₂ 簇, $N_{\text{edge}}^* \sim (4.9N^{*1/2} - 7.0)$, $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. 考虑到裸露的 WS₂ 分子边缘的活性位点, E_b 可估算为 S 原子在金表面的扩散势垒, 约为 0.58 eV [34].

N_1 设为 $\sim 0.06 \text{ nm}^{-2}$ (或 $p \sim 0.01$). 在适宜实验条件如 $T(W) = 1300 \text{ K}$, $T(S) = 500 \text{ K}$ 和 $P(S) = 763.10 \text{ Pa}$ 下, WS₂ 在 Au(111) 衬底上的成核尺寸为 $N^* = 20$, 成核势垒为 $G^* = 3.85 \text{ eV}$, 因此 R_0 约为 $3.83 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

图 4 详细展示了 Au(111) 表面 WS₂ 团簇的成核速率与 $T(W)$, $T(S)$ 和 $P(S)$ 的实验条件的关系. 值得注意的是, WS₂ 成核速率与生长温度 $T(W)$ 之间的关系并不是简单的正比关系, 如图 4(a) 所示. 当 $T(W)$ 从 900 K 提升至 1200 K 时, 成核速率显著增加, 从 $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 升高到 $4.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 而在 1200 K 到 1300 K 范围内成核速率都维持在较高水平, 其中 1250 K 左右达到最大值 $4.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 一旦 $T(W)$ 超过 1300 K, 成核速率便开始显著下降, 直至在 1600 K 时再次降至 $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 这一结果揭示了钨源温度对 WS₂ 成核速率的复杂影响, 表明存在最优的钨源温度区间, 能够最大化 WS₂ 的成核速率, 而在区间外, 成核速率则随温度的升高或降低而减小.

众所周知, 在 CVD 生长二维薄膜中, 通常认为较高的生长温度会促进原子或分子扩散, 从而促进成核 [62]. 然而, 本研究发现的规律与这一普遍观点有所不同, 这主要归因于 WS₂ 生长的前驱体钨源温度与生长温度一致. 在 WS₂ 生长过程中, $T(W)$ 升高会导致前驱体钨源的化学势降低, 减弱形成二维 WS₂ 薄膜的驱动力, 增加了 WS₂ 的成核势垒, 因而不利于成核的发生. 另一方面, 如果钨源化学势固定, 那么成核速率将会明显受到生长温度 $T(\text{grow})$ 的促进. 这是因为随着 $T(\text{grow})$ 升高, 金衬底表面的 W 原子和 S 原子的扩散长度增大,

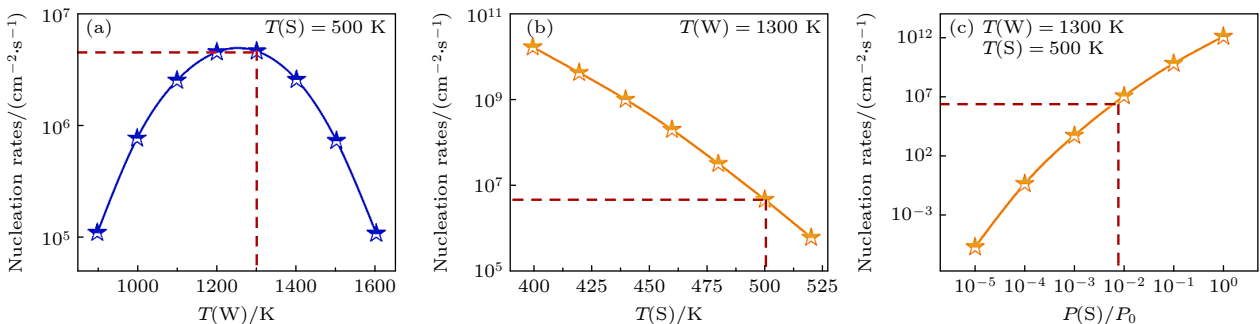


图 4 Au(111) 表面 WS₂ 团簇的成核速率与不同实验条件的关系 (a) $T(W)$; (b) $T(S)$; (c) $P(S)/P_0$. 纵坐标为 log₁₀ 刻度类型, 红色虚线标注为 $T(W) = 1300 \text{ K}$, $T(S) = 500 \text{ K}$, $P(S) = 763.10 \text{ Pa}$ 实验条件下 WS₂ 团簇的成核速率

Fig. 4. Nucleation rates of WS₂ clusters on Au(111) surface under different experimental conditions: (a) $T(W)$; (b) $T(S)$; (c) $P(S)/P_0$. Scale of the vertical axis in the graph is non-linear and is of the log₁₀ type, and the red dotted lines indicate the nucleation rates of WS₂ clusters under experimental conditions of $T(W) = 1300 \text{ K}$, $T(S) = 500 \text{ K}$ and $P(S) = 763.10 \text{ Pa}$.

同时也能提供更大的动能促进原子在基底上的迁移以及成核,从而提高成核速率.因此,在CVD生长过程中提高 $T(W)$ (即同时提高 $T(\text{grow})$),钨源化学势降低对成核的抑制作用与生长温度升高对成核的促进作用之间存在竞争关系,其中 $T(W)$, $T(\text{grow})$ 对成核速率的调控可参见支持信息.这种竞争导致成核速率随温度的升高而先增加后减少,呈非线性变化趋势.

需要指出的是,为了精准计算前驱体钨源的化学势,本研究选用了纯钨源而非 WO_3 作为 WS_2 的前驱体,这一选择导致了较高的钨源温度区间.有研究指出减少钨源前驱体中的氧含量可以显著提高 WS_2 的横向尺寸和晶体质量^[63].这一选择对于精确计算化学势并优化材料特性至关重要.

在 WS_2 的CVD生长过程中,除了生长温度 $T(W)$ 外,硫源温度 $T(S)$ 和压强 $P(S)$ 也会显著影响 WS_2 的成核速率.考虑到钨源在1200—1300 K范围内成核速率都维持在较高水平,因此考察 $T(S)$ 对成核速率的影响时,选择了成核速率稍高的1300 K作为钨源温度.如图4(b)所示, WS_2 的成核速率随 $T(S)$ 的增加呈现线性变化,这与 $T(W)$ 的影响规律不同.这一差异的原因在于硫源前驱体被单独放置在一个炉室中,可独立于生长温度进行调节.当 $T(S)$ 从400 K提高到520 K时, WS_2 的成核速率从 $1.60 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低至 $6.00 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,表明较高的硫源温度会降低 WS_2 的成核速率.探究硫源压强对 WS_2 成核速率的调控时,研究表明 WS_2 的成核速率与 $P(S)$ 呈正相关,如图4(c)所示,成核速率从 $2.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 升高至 $1.08 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,这说明较低的硫源压强会减缓成核速率.

综上所述,本研究以Au(111)衬底上的纯钨源和硫源作为前驱体进行 WS_2 的CVD生长为例,通过理论计算探究发现 WS_2 成核速率随钨源温度(与生长温度相同)的升高呈现先升高后降低的趋势,在约1250 K时达到峰值;随着硫源温度的升高或硫源压强的减小,成核速率会显著降低.这些发现为优化 WS_2 的CVD生长条件提供了重要的指导.

值得一提的是,实验参数如前驱体温度、压强的变化直接影响前驱体化学势,而化学势的变化才是决定成核速率变化的关键.即使将衬底从Au(111)更换为蓝宝石或硅片,虽然这会影响 WS_2

团簇在衬底上的形成能及相应成核速率的具体数值,但不会改变成核速率随实验参数变化的总体趋势.因此,本研究的理论发现不仅适用于Au(111)衬底,也同样适用于单晶蓝宝石、非晶 SiO_2 等其他类型的衬底上 WS_2 的成核控制.此外,这些结论也同样适用于其他类似的二维过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenides, TMD)的CVD生长控制.

上述理论结论与已有的实验结果相吻合.例如,在蓝宝石衬底上生长 WS_2 的实验中^[32],控制生长温度为920, 950, 1000和1100 °C,实验结果表明在400 cm/min(标准状况)的Ar/ H_2 气体流量下, WS_2 成核密度随生长温度升高呈现先升高后降低的趋势,这与本研究对成核速率与生长温度关系的预测一致.Liu等^[64]指出存在最优的生长温度区间,即当 WO_3 的温度为700, 750和800 °C时 WS_2 成核密度较高;相反,当 WO_3 的温度为650和850 °C时制备出的样品的成核密度则较为稀疏.Babu Shinde等^[65]在蓝宝石和 SiO_2/Si 衬底上发现 WS_2 单层的初始成核和生长行为受到反应器压力的显著影响,压力增大(意味着硫源分压减小)会导致 WS_2 成核速率降低,晶畴尺寸增大,这与本文预测一致.因此,本研究证明提出的实验参数,包括钨源温度、硫源温度和压强,对于CVD生长的 WS_2 的成核速率的调控是可靠的.这些理论成果可以用于主动调节CVD生长过程中的 WS_2 的成核速率,进而更加高效和精确地生长出原子级薄的大面积的高质量二维 WS_2 .

4 结 论

基于第一性原理的计算结果,本研究通过引入化学势对不同实验条件下 WS_2 材料的生长能量曲线进行了详细分析.研究表明,通过提高前驱体钨源和硫源的温度或降低硫源压强,可以有效降低前驱体的化学势,从而增大 WS_2 的成核势垒和成核尺寸.值得注意的是,随着钨源温度从900 K升至1600 K, WS_2 的成核速率呈现先升高后降低的趋势,并在1250 K附近达到峰值.同时,提高硫源温度或降低硫源压强均会导致成核速率降低.这些发现不仅为实验中根据需求灵活调整成核速率提供了理论依据,减少了合成过程中的试错并优化了生长效率,还揭示了通过主动优化实验参数来提

高单层 WS₂ 的结晶度和均匀性的可能, 进而有望实现其更优异的功能特性. 这项研究的成果不仅为 WS₂ 的高效合成提供了理论指导, 也为其他二维材料的生长控制提供了参考, 有助于推动二维材料在各种应用领域的发展.

参考文献

- [1] Zhao W J, Ghorannevis Z, Chu L Q, Toh M L, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *ACS Nano* **7** 791
- [2] Ovchinnikov D, Allain A, Huang Y S, Dumcenco D, Kis A 2014 *ACS Nano* **8** 8174
- [3] Ding D G, Wang S, Xia Y P, Li P, He D L, Zhang J Q, Zhao S W, Yu G H, Zheng Y H, Cheng Y, Xie M H, Ding F, Jin C H 2022 *ACS Nano* **16** 17356
- [4] Falin A, Holwill M, Lü H F, Gan W, Cheng J, Zhang R, Qian D, Barnett M R, Santos E J G, Novoselov K S, Tao T, Wu X J, Lu H L 2021 *ACS Nano* **15** 2600
- [5] Chen R, Wang Y F, Wang Y X, Liang Q, Xie Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127301 (in Chinese) [陈蓉, 王远帆, 王熠欣, 梁前, 谢泉 2022 物理学报 **71** 127301]
- [6] Mahler B, Hoepfner V, Liao K, Ozin G A 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14121
- [7] Kuc A, Zibouche N, Heine T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245213
- [8] Wu J M, Li L H, Zheng W H, Zheng B Y, Xu Z Y, Zhang X H, Zhu C G, Wu K, Zhang C, Jiang Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 057803
- [9] Huo N J, Yang S X, Wei Z M, Li S S, Xia J B, Li J B 2014 *Sci. Rep.* **4** 5209
- [10] Chernikov A, Ruppert C, Hill H M, Rigosi A F, Heinz T F 2015 *Nat. Photonics* **9** 466
- [11] Bin Rafiq M K S, Amin N, Alharbi H F, Luqman M, Ayob A, Alharthi Y S, Alharthi N H, Bais B, Akhtaruzzaman M 2020 *Sci. Rep.* **10** 771
- [12] Han L X, Yang M, Wen P T, Gao W, Huo N J, Li J B 2021 *Nanoscale. Adv.* **3** 2657
- [13] Pawbake A S, Waykar R G, Late D J, Jadkar S R 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 3359
- [14] Wang H C, Lin Y H, Liu X, Deng X H, Ben J W, Yu W J, Zhu D L, Liu X K 2023 *Chin. Phys. B* **32** 018504
- [15] Chakraborty B, Gu J, Khatoniari M, Menon V M 2019 2019 *Conference on Lasers and Electro-Optics IEEE* Munich, Germany, June 23–27, 2019
- [16] Xu Z Q, Zhang Y P, Lin S H, Zheng C X, Zhong Y L, Xia X, Li Z P, Sophia P J, Fuhrer M S, Cheng Y B, Bao Q L 2015 *ACS Nano* **9** 6178
- [17] Wan Y, Li E, Yu Z H, Huang J K, Li M Y, Chou A S, Lee Y T, Lee C J, Hsu H C, Zhan Q, Aljarb A, Fu J H, Chiu S P, Wang X R, Lin J J, Chiu S P, Chang W H, Wang H, Shi Y, Lin N, Cheng Y C, Tung V, Li L J 2022 *Nat. Commun.* **13** 4149
- [18] Zribi R, Crispi S, Giusi D, Zhukush M, Ampelli C, Shen C, Raza M H, Pinna N, Neri G 2024 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 4998
- [19] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, Britnell L, Gorbachev R V, Morozov S V, Kim Y J, Gholinia A, Haigh S J, Makarovskiy O, Eaves L, Ponomarenko L A, Geim A K, Novoselov K S, Mishchenko A 2012 *Nat. Nanotechnol.* **8** 100
- [20] Xu Z H, Lü Y F, Li J Z, Huang F, Nie P B, Zhang S W, Zhao S C, Zhao S X, Wei G D 2019 *RSC Adv.* **9** 29628
- [21] Chubarov M, Choudhury T H, Hickey D R, Bachu S, Zhang T, Sebastian A, Bansal A, Zhu H, Trainor N, Das S, Terrones M, Alem N, Redwing J M 2021 *ACS Nano* **15** 2532
- [22] Loh T A J, Chua D H C, Wee A T S 2015 *Sci. Rep.* **5** 18116
- [23] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, Yan Y J, Zhu B R, He R C, Xie L, Xu S J, Chen X H, Yao W, Cui X D 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [24] Wang S, Wang W H, Lü J P, Ni Z H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026802 (in Chinese) [王铄, 王文辉, 吕俊鹏, 倪振华 2021 物理学报 **70** 026802]
- [25] Meng L, Hu S, Yan W, Feng J, Li H, Yan X H 2020 *Chem. Phys. Lett.* **739** 136945
- [26] Rong Y M, Fan Y, Leen Koh A, Robertson A W, He K, Wang S S, Tan H J, Sinclair R, Warner J H 2014 *Nanoscale* **6** 12096
- [27] Richey N E, Haines C, Tami J L, McElwee-White L 2017 *Chem. Commun.* **53** 7728
- [28] Xie Y, Ma X H, Wang Z, Nan T, Wu R X, Zhang P, Wang H L, Wang Y B, Zhan Y J, Hao Y 2018 *MRS Adv.* **3** 365
- [29] Cong C X, Shang J Z, Wu X, Cao B C, Peimyou N, Qiu C Y, Sun L T, Yu T 2013 *Adv. Opt. Mater.* **2** 131
- [30] Gao Y, Liu Z B, Sun D M, Huang L, Ma L P, Yin L C, Ma T, Zhang Z Y, Ma X L, Peng L M, Cheng H M, Ren W C 2015 *Nat. Commun.* **6** 8569
- [31] Zhang G X, Wang C X, Yan B, Ning B, Zhao Y, Zhou D H, Shi X, Chen S K, Shen J, Xiao Z Y, Zhao H Q 2022 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** 22560
- [32] Liu P, Li X X, Ai H X, Shen Y, Deng J, Ding X L, Wang W J 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 21204
- [33] Huang L Y, Li M Y, Liew S L, Lin S C, Chou A S, Hsu M C, Hsu C H, Lin Y T, Mao P S, Hou D H, Liu W C, Wu C I, Chang W H, Wang H, Li L J, Wei K H 2023 *ACS Mater. Lett.* **5** 1760
- [34] Yang W H, Mu Y B, Chen X S, Jin N J, Song J H, Chen J J, Dong L X, Liu C R, Xuan W P, Zhou C J, Cong C X, Shang J S, He S L, Wang G F, Li J 2023 *Discov. Nano* **18** 13
- [35] Wang J H, Xu X Z, Cheng T, Gu L H, Qiao R X, Liang Z H, Ding D, Hong H, Zheng P M, Zhang Z B, Zhang Z H, Zhang S, Cui G L, Chang C, Huang C, Qi J, Liang J, Liu C, Zuo Y G, Xue G D, Fang X J, Tian J P, Wu M H, Guo Y, Yao Z X, Jiao Q Z, Liu L, Gao P, Li Q Y, Yang R, Zhang G Y, Tang Z X, Yu D P, Wang E, Lu J M, Zhao Y, Wu S W, Ding F, Liu K H 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 33
- [36] Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615
- [37] Qiu H, Xu T, Wang Z, Ren W, Nan H Y, Ni Z H, Chen Q, Yuan S J, Miao F, Song F Q, Long G, Shi Y, Sun L T, Wang J L, Wang X R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2642
- [38] Su L Q, Yu Y F, Cao L Y, Zhang Y 2023 *Sci. China Mater.* **66** 3949
- [39] Thangaraja A, Shinde S M, Kalita G, Tanemura M 2015 *Mater. Lett.* **156** 156
- [40] Chen J, Shao K, Yang W H, Tang W Q, Zhou J P, He Q M, Wu Y P, Zhang C M, Li X, Yang X, Wu Z M, Kang J Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 19381
- [41] Li C, Yamaguchi Y, Kaneko T, Kato T 2017 *Appl. Phys. Express* **10** 075201
- [42] Lan F F, Yang R X, Hao S, Zhou B Z, Sun K W, Cheng H J, Zhang S, Li L J, Jin L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144378
- [43] Zhang Q H, Lu J F, Wang Z Y, Dai Z G, Zhang Y P, Huang F Z, Bao Q L, Duan W H, Fuhrer M S, Zheng C X 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701347
- [44] Kang K N, Godin K, Yang E H 2015 *Sci. Rep.* **5** 13205

- [45] Shi B, Zhou D M, Qiu R S, Bahri M, Kong X D, Zhao H Q, Tlili C, Wang D Q 2020 *Appl. Surf. Sci.* **533** 147479
- [46] Yin H, Zhang X D, Lu J W, Geng X M, Wan Y F, Wu M Z, Yang P 2019 *J. Mater. Sci* **55** 990
- [47] Li K L, Wang W J 2020 *J. Cryst. Growth* **540** 125645
- [48] Dendzik M, Michiardi M, Sanders C, Bianchi M, Miwa J A, Grønborg S S, Lauritsen J V, Bruix A, Hammer B, Hofmann P 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245442
- [49] Fuchtbauer H G, Tuxen A K, Moses P G, Topsoe H, Besenbacher F, Lauritsen J V 2013 *Phys Chem. Chem. Phys.* **15** 15971
- [50] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci* **6** 15
- [51] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [52] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [53] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [54] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [55] Yue Y C, Chen J C, Zhang Y, Ding S, Zhao F L, Wang Y, Zhang D H, Li R J, Dong H L, Hu W P, Feng Y, Feng W 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 22435
- [56] Gutiérrez H R, Perea-López N, Elías A L, Berkdemir A, Wang B, Lü R, López-Urías F, Crespi V H, Terrones H, Terrones M 2012 *Nano Lett.* **13** 3447
- [57] Misawa M, Tiwari S, Hong S, Krishnamoorthy A, Shimojo F, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 6206
- [58] Gao J F, Yuan Q H, Hu H, Zhao J, Ding F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17695
- [59] Zhang W H, Wu P, Li Z Y, Yang J L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17782
- [60] Li X B, Zhang J B, Zhou N, Xu H, Yang R S 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 5138
- [61] Gao J F, Yip J, Zhao J, Yakobson B I, Ding F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5009
- [62] Regmi M, Chisholm M F, Eres G 2012 *Carbon* **50** 134
- [63] Lan S G, Zhang Z X, Hong Y K, She Y H, Pan B J, Xu Y, Wang P J 2023 *Adv. Mater. Interfaces* **10** 2300713
- [64] Liu Z S, Liu G H, Ye X Y, Zhang S Y, Zheng X T, Lao M M, Xu H T 2021 *Mater. Res. Appl.* **15** 486 (in Chinese) [刘兆肃, 刘国濠, 叶晓宜, 张仕源, 郑晓婷, 劳媚媚, 徐海涛 2021 *材料研究与应用* **15** 486]
- [65] Babu Shinde N, Deul Ryu B, Hong C H, Francis B, Chandramohan S, Kumar Eswaran S 2021 *Appl. Surf. Sci.* **568** 150908

Theoretical study on the nucleation control of WS₂ on Au(111) surfaces*

Hu Yi-Shan Yuan Qing-Hong[†]

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy School of Physics and Electronic Science,
East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(Received 23 March 2024; revised manuscript received 16 April 2024)

Abstract

Two-dimensional tungsten disulfide (WS₂), as a semiconductor material with unique layer-dependent electronic and optoelectronic characteristics, demonstrates a promising application prospect in the field of optoelectronic devices. The fabrication of wafer-scale monolayer WS₂ films is currently a critical challenge that propels their application in advanced transistors and integrated circuits. Chemical vapor deposition (CVD) is a feasible technique for fabricating large-area, high-quality monolayer WS₂ films, yet the complexity of its growth process results in low growth efficiency and inconsistent film quality of WS₂. In order to guide experimental efforts to diminish grain boundaries in WS₂, thereby improving film quality to enhance electronic performance and mechanical stability, this study investigates the nucleation mechanisms of WS₂ during CVD growth through first-principles theoretical calculations. By considering chemical potential as a crucial variable, we analyze the growth energy curves of WS₂ under diverse experimental conditions. Our findings demonstrate that modulating the temperature or pressure of the tungsten and sulfur precursors can decisively influence the nucleation rate of WS₂. Notably, the nucleation rate reaches a peak at a tungsten source temperature of 1250 K, while an increase in sulfur source temperature or a decrease in pressure can suppress the nucleation rate, thereby enhancing the crystallinity and uniformity of monolayer WS₂. These insights not only furnish a robust theoretical foundation for experimentally fine-tuning the nucleation rate as needed but also provide strategic guidance for optimizing experimental parameters to refine the crystallinity and uniformity of monolayer WS₂ films. Such advancements are expected to accelerate the deployment of WS₂ materials in a range of high-performance electronic devices, marking a significant stride in the field of materials science and industrial applications.

Keywords: first-principles calculation, growth mechanism, chemical vapor deposition, two-dimensional tungsten disulfide

PACS: 31.15.A-, 81.10.Aj, 81.07.-b, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.73.20240417

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFA1200801) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22173031).

[†] Corresponding author. E-mail: qhyuan@phy.ecnu.edu.cn

Au(111)表面WS₂成核控制的理论研究

胡艺山 袁清红

Theoretical study on the nucleation control of WS₂ on Au(111) surfaces

Hu Yi-Shan Yuan Qing-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 133101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240417

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240417>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法合成及其光电探测应用

Synthesis of two-dimensional Bi₂O₂Se on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application

物理学报. 2022, 71(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220388>

过渡金属原子X (X = Mn, Tc, Re) 掺杂二维WS₂第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X (X = Mn, Tc, Re) doped two-dimensional WS₂ materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

二维材料XTe₂ (X = Pd, Pt)热电性能的第一性原理计算

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials XTe₂ (X = Pd, Pt) via first-principles calculations

物理学报. 2021, 70(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201939>